

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

X

Cr → Al

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JP 06-073530

(11)Publication number : 06-073530

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

3-1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/16

C23C 28/02

(21)Application number : 03-230749

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.1991

(72)Inventor : MASAKI KATSUHIKO
YOSHII TSUGUYASU

(54) VAPOR DEPOSITION DOUBLE LAYER PLATED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a vapor deposition double layer plated steel sheet excellent in corrosion resistance and heat resistance by successively forming a Cr plating layer, an Al-Cr gradient alloy layer, and an Al plating layer on the surface of a steel sheet.

CONSTITUTION: A Cr plating layer is formed as a primary layer on the surface of a steel sheet, and then, an Al-Cr gradient alloy layer in which Al content is gradually increased from the interface with the primary layer toward its surface is formed as a secondary layer on the primary layer, and further, an Al plating layer is formed as a third layer on the secondary layer. At this time, Al content on the primary-layer side of the Al-Cr gradient alloy layer is regulated to $\leq 30\%$ and also Al content on the third-layer side is regulated to $\geq 70\%$. Further, the film thickness of the Cr plating layer and that of the Al-Cr gradient alloy layer are regulated to $\geq 0.05\mu\text{m}$ respectively, and also that of the Al plating layer is regulated to $\geq 0.5\mu\text{m}$.

Moreover, the total film thickness is regulated to $0.6\text{--}20\mu\text{m}$ and also the total film thickness of the Cr plating layer and the Al-Cr gradient alloy layer is regulated to $\leq 70\%$ of the total film thickness. By this method, the vapor deposition double layer plated steel sheet improved in heat resistance, corrosion resistance, and workability can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(0008)

DERWENT-ACC-NO: 1994-124362

DERWENT-WEEK: 199415

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vapour deposition composite layer plated steel sheet -
has chromium@ plating layer formed on surface of steel
sheet, aluminium@=chromium@ gradient alloy layer, etc

PATENT-ASSIGNEE: NISSHIN STEEL CO LTD[NISI]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0230749 (June 6, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06073530 A	March 15, 1994	N/A	006	C23C 014/16

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06073530A	N/A	1991JP-0230749	June 6, 1991

INT-CL (IPC): C23C014/16, C23C028/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06073530A

BASIC-ABSTRACT:

The composite layer plated steel sheet has a Cr-plating layer, as a 1st layer, formed on the surface of a steel sheet, an Al-Cr gradient alloy layer, as a 2nd layer, where Al-content increases gradually from the boundary layer with the 1st layer toward the surface formed on the 1st layer, and an Al-plating layer, as a 3rd layer, formed on the 2nd layer.

USE - For vapour deposition composite layer plated steel sheet having improved heat resistance, corrosion resistance, and workability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: VAPOUR DEPOSIT COMPOSITE LAYER PLATE STEEL SHEET CHROMIUM@ PLATE
LAYER FORMING SURFACE STEEL SHEET ALUMINIUM@ CHROMIUM@ GRADIENT
ALLOY LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:

CORROSION RESISTANT

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-F02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-057523

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vacuum evaporation double layer plating steel plate characterized by forming Cr plating layer as the 1st layer, forming on it the aluminum-Cr system inclination alloy layer to which aluminum content became high gradually toward the front face from an interface with the 1st layer as the 2nd layer, and forming aluminum plating layer as the 3rd layer on this 2nd layer further on the steel plate front face.

[Claim 2] The vacuum evaporation double layer plating steel plate according to claim 1 characterized by for aluminum content by the side of the 1st layer of an aluminum-Cr system inclination alloy layer being 30% or less, and aluminum content by the side of the 3rd layer being 70% or more.

[Claim 3] The vacuum evaporation double layer plating steel plate according to claim 1 or 2 characterized by for the thickness of layer [3rd] aluminum plating layer being [for both the thickness of Cr plating layer of the 1st layer and the aluminum-Ti system inclination alloy layer of the 2nd layer] 0.5 micrometers or more in 0.05 micrometers or more, and all thickness being 0.6-20 micrometers.

[Claim 4] A vacuum evaporation double layer plating steel plate given in either the claim 1 characterized by the sum total thickness of Cr plating layer of the 1st layer and the aluminum-Cr system inclination alloy layer of the 2nd layer being 70% or less of all thickness, or the 3rd term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the vacuum evaporation double layer plating steel plate excellent in the corrosion resistance, the thermal resistance, and the processability from which the plating layer has a three-tiered structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although aluminum plating steel plate is used so much conventionally, this general thing is the monolayer plating steel plate which galvanized direct aluminum by the hot-dipping method to the steel plate. if the thickness of a plating layer is a thing 8 micrometers or more, since this aluminum plating steel plate is excellent in corrosion resistance and thermal resistance -- the former -- a automobile exhaust system member, a burning-appliance member, and a home device -- it is widely used for the member etc. However, in order to reduce the manufacturing cost of a member recently depending on a use, the thing of thin plating is required or expansion of use even for the use influenced of salt damage corrosion is considered.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if aluminum plating steel plate is used in the environment where halogen ion which receives salt damage corrosion exists, since the surface oxide skin which has corrosion resistance will be dissolved, the white rust which makes aluminum (OH)₃ a principal component occurs on a front face, or pitting which reaches a base steel plate occurs.

[0004] Then, although thickness of a plating layer is thickened with about 40 micrometers and it was made for pitting not to reach a base steel plate for a short time when using it for the use which receives salt damage, when plating was thickened in this way, there was a problem of becoming expensive. Moreover, although chemical conversions, such as chromate treatment which is the general after treatment of a plating steel plate, have been performed to the plating layer front face, this effect is temporary and does not improve corrosion resistance in essence.

[0005] Although development of the aluminum-Fe alloy layer in which the processability which a plating layer is made to usually contain Si 8 to 12%, and is generated to the interface of a base steel plate and a plating layer is inferior is suppressed in the melting aluminum plating steel plate In this case, if a base steel plate is low carbon rimmed steel and aluminum killed steel which are generally used conventionally If priority oxidization of the interface of a plating layer and a base steel plate is carried out and it heats at 700 degrees C or more when it heats at 600 degrees C or more, a plating layer alloys, and it may exfoliate and it cannot necessarily be said that it is enough in respect of thermal resistance. Although it will be improved as a base steel plate if low carbon-Ti addition steel and super-low carbon-0.2Ti addition steel are used, and it is equal to repeat heating of 650 degrees C or more, compared with aluminum killed steel etc., a product price becomes comparatively high-priced and this heat-resistant problem does not have it, if such Ti addition steel is used. [desirable] Moreover, even if it uses Ti addition steel for a base steel plate, sufficient processability is not acquired in order that an aluminum-Fe-Si alloy layer weak against the interface of a base steel plate and a plating layer may generate.

[0006] On the other hand, although aluminum plating steel plate which an aluminum-Fe alloy layer does not generate to the interface of a base steel plate and a plating layer can be manufactured according to the electric aluminum galvanizing method and the usual vacuum deposition aluminum galvanizing method by the nonaqueous solution, if it heats to an elevated temperature, since aluminum of a plating layer will be spread in a base steel plate and a base steel plate will oxidize, thermal resistance is inferior in what was manufactured by such method. Moreover, since the pinhole which reaches even a base steel plate exists in a plating layer, under a severe corrosive environment, a problem is in corrosion resistance.

[0007] As mentioned above, the conventional aluminum plating steel plate was not what it can not necessarily be satisfied [with a point] of in respect of corrosion resistance, thermal resistance, and processability. Then, this invention offers the vacuum evaporation double layer plating steel plate which has improved these properties.

[0008]

[Means for Solving the Problem] It considered as the vacuum evaporation [by which the aluminum-Cr inclination alloy layer as for which, as for this invention, Cr plating layer was formed in the steel plate front face as the 1st layer, and aluminum content became gradually high toward an interface with the 1st layer to the front face as the 2nd layer on it is formed, and aluminum plating layer is further formed as the 3rd layer on this 2nd layer] double layer plating steel plate.

[0009]

[Function] In order to improve the corrosion resistance of aluminum plating steel plate, thermal resistance, and processability, while abolishing the galvanic current produced between a plating layer and a base steel plate and suppressing bottle hole

generating in a plating layer, it is an indispensable condition to make it an aluminum-Fe alloy layer not generate on both boundary.

[0010] That is, if this pitting reaches a base steel plate, a local battery will be formed between a base steel plate and a plating layer, galvanic current will flow in the meantime, and although it is pitting, the corrosion of aluminum plating steel plate will be produced, when a plating layer becomes ** in potential and dissolves preferentially. Since this galvanic current is quite large, in a plating layer, the local dissolution will arise quickly, and the dissolution will be expanded even to the circumference. And when the dissolution of a plating layer is expanded even to the range which a sacrifice corrosion prevention operation of aluminum to a base steel plate does not attain to, the corrosion of a base steel plate is started, and rust is generated.

[0011] Moreover, under the environment where halogen ion like the usual atmosphere does not exist, the sacrifice corrosion prevention effect of aluminum plating layer over eye a stable hatchet and a base steel plate will not commit the passive state coat of aluminum plating layer, but a base steel plate will be corroded through a pinhole. Therefore, in order to improve corrosion resistance, it is required to suppress generating of to make it the galvanic current between a plating layer and a base steel plate not arise and a pinhole.

[0012] Furthermore, since it grows up by heating, in order it is weak, and to improve thermal resistance and processability, it is necessary to make it this alloy layer not produce an aluminum-Fe alloy layer.

[0013] However, it is the 1st layer to a steel plate front face like the vacuum evaporation double layer plating steel plate of this invention. Cr plating layer is formed, the aluminum-Cr system inclination alloy layer to which aluminum content became high gradually toward the front face is formed from an interface with the 1st layer as the 2nd layer on it, and further, if aluminum plating layer is formed as the 3rd layer on this 2nd layer, corrosion resistance, thermal resistance, and processability will be improved as follows.

[0014] (1) Although pitting occurs like the case of aluminum monolayer plating steel plate in layer [3rd] aluminum plating layer under a salt damage corrosive environment, even if this pitting reaches the aluminum-Cr system inclination alloy layer of the 2nd layer, it dissolves and the 2nd layer does not boil the 2nd layer until the 3rd layer is dissolved preferentially and the 3rd layer disappears from the 2nd layer, since it is ** in [layer / 3rd] potential.

[0015] (2) Even if pitting of the 3rd layer advances under a salt damage corrosive environment and the 2nd layer is exposed, since the galvanic current between the 3rd layer and the 2nd layer is small, the corrosion rate around a pitting portion is smaller than the case where a base steel plate is exposed with aluminum monolayer plating steel plate, and take a long time for the 3rd layer to disappear.

[0016] (1) Under a salt damage corrosive environment, after the 3rd-layer disappearance, although the 2nd-layer corrosion is started, for a ***** reason, pitting does not generate [potential] the 2nd layer gradually in the depth direction, but corrosion advances in the form of a general corrosion. For this reason, a base steel plate has long time until it is not corroded until the 2nd layer disappears, but corrosion is started.

[0017] (4) Under a salt damage corrosive environment, although a base steel plate is ** in [layer / 1st] potential in order that the 3rd layer may demonstrate a ****-proof sacrifice corrosion prevention operation to a base steel plate even if the pinhole which reaches a base steel plate exists in the plating layer, it is not corroded. Moreover, since the exposed base steel plate is very small, the galvanic current of the local battery formed between the 3rd layer has a very small area, and the corrosion rate of the 3rd layer has it. [very small]

[0018] (5) Under a salt damage corrosive environment, the 2nd layer and 3rd-layer corrosion is expanded, and since the corrosive organism [for example, aluminum (OH)₃ etc.] of the 2nd layer and the 3rd layer confines the pinhole of the 1st layer even if the 1st-layer exposure becomes large even in the range which the 2nd layer and 3rd-layer sacrifice corrosion prevention operation does not attain to, the corrosion of a base steel plate is prevented.

[0019] (6) Since the 2nd layer has the operation which embeds it even if a pinhole exists in the 1st layer, the exposure to the external environment of a base steel plate is suppressed, and the corrosion of a base steel plate is suppressed also under comparatively soft environment like [in the usual atmosphere].

[0020] (7) Even if it heats layer [1st] Cr plating layer to an elevated temperature considerably, it does not form a base steel plate and an alloy layer, but it has the operation which suppresses that aluminum is spread in a base steel plate.

[0021] in addition -- this invention -- plating -- a steel plate -- a three-tiered structure -- it is -- things -- indispensable -- requirements -- ** -- carrying out -- **** -- although -- plating -- a layer structure -- for example, -- the upper layer -- aluminum -- a lower layer -- Cr -- two-layer -- plating -- a steel plate -- **** -- the above-mentioned -- (-- one --) -- -- -- (-- three --) -- (-- five --) -- and -- (-- six --) -- an effect -- being small -- or -- or since it is not Moreover, since there is no plating layer which demonstrates a barrier effect like Cr plating layer as it is the thing of two-layer structure like the upper layer aluminum and a lower layer aluminum-Cr system inclination alloy, aluminum is spread in a base steel plate and there is no generation depressor effect of an aluminum-Fe alloy layer.

[0022] The heat-resistant improvement effect by layer [1st] Cr plating layer will be accepted if thickness is 0.05 micrometers or more. Moreover, although a corrosion-resistant improvement effect is so large that thickness is thick, if it is made not much thick, it will cause the fall of processability.

[0023] For a ** reason, the aluminum-Cr system inclination alloy layer of the 2nd layer makes high small aluminum content by the side of the 3rd layer for the potential difference with the 3rd adjoining layer. Furthermore, in order to suppress generating of pitting in the inside of the 2nd layer, aluminum content is gradually made high toward the 3rd layer side from the 1st layer side so that it may become ** from the 3rd layer side gradually toward the 1st layer side. This is effective also to embedding the pinhole which exists in the 1st layer simultaneously. It is desirable to make aluminum content of the boundary section with the 3rd layer

70% or more for aluminum content of the boundary section with the 1st layer 30% or less in this invention. The corrosion-resistant improvement effect by this 2nd layer will be accepted if thickness is 0.05 micrometers or more. However, when it is made not much thick, processability as well as the case of the 1st layer falls, and there is a possibility of producing a crack at the time of a fabricating operation.

[0024] Layer [3rd] aluminum plating layer needs to set thickness to 0.5 micrometers or more, in order to improve corrosion resistance and thermal resistance regardless of thickness, although processability is good.

[0025] As mentioned above, if thickness is thickened, since processability will fall, as a result the 1st layer and the 2nd layer will degrade the corrosion resistance after processing, as for the sum total of the thickness of the 1st layer and the 2nd layer, it is desirable to make it 70% or less of ratio of all thickness. Moreover, by less than 0.6 micrometers, corrosion resistance and the thermal resistance of the sum total thickness of all plating layers are inadequate, by 20 micrometers or more, in manufacture by vacuum evaporatono plating, steel plate temperature rises by the vacuum evaporatono heat of condensation in the case of vacuum evaporatono, and there is a possibility that the mechanical property of a steel plate may be spoiled in it, and elevation of a manufacturing cost becomes remarkable also in respect of cost. For this reason, as for the sum total thickness of all plating layers, it is desirable to make it 0.6 micrometers or more and less than 20 micrometers.

[0026] The vacuum evaporatono double layer plating steel plate of this invention can be manufactured if it is performed as follows. first, one method -- duality -- it is a method by simultaneous vacuum evaporatono That is, when having arranged Cr evaporation source to the close side in a vacuum tub, having arranged aluminum evaporation source to the appearance side and evaporating Cr and aluminum from each evaporation source, it is made for a part of Cr steams and aluminum steams to overlap in the advance position of a steel plate. If it does in this way, since Cr steam, an aluminum-Cr mixture steam, and aluminum steam exist from the close side of a steel plate, Cr, an aluminum-Cr alloy, and aluminum are galvanized one by one by plate leaping of a steel plate. As for the metallic-fumes style density distribution which carries out a deer and which is generated from each evaporation source, right above [evaporation-source] is the highest, since it becomes so gradually low that it separates horizontally to an evaporation source, in the 2nd-layer aluminum-Cr alloy plating, while a steel plate moves to aluminum evaporation source from Cr evaporation source, the aluminum-Cr alloy with which aluminum content becomes high gradually is galvanized, and it serves as an inclination alloy layer. In addition, a mask position, area, etc. of the shape of the distance of the size of the injection power to each evaporation source and a ratio, Cr evaporation source, the interval of aluminum evaporation source and an evaporation source, and a steel plate, a degree of vacuum, vacuum evaporatono time, and a steel plate front face adjust the thickness of all plating layers, the thickness ratio of each plating layer, and aluminum concentration gradient of an aluminum-Cr alloy layer.

[0027] Moreover, another method is the method of carrying out the vacuum evaporatono of the aluminum and forming the aluminum-Cr alloy layer which is made to carry out thermal diffusion of the aluminum to Cr plating layer surface, and has aluminum concentration gradient between Cr plating layer and aluminum plating layer by steel plate temperature and the heat of condensation of aluminum steam, after forming layer [1st] Cr plating layer by the vacuum deposition. Which methods, such as an electron beam, arc discharge, and sputtering, may be used for the vacuum evaporatono of Cr in these methods, and aluminum.

[0028]

[Example] The three-layer plating steel plate which formed each plating layer of a Cr/aluminum-Cr inclination alloy / aluminum one by one from the base steel plate side by the following vacuum deposition was manufactured.

[0029] (1) the crucible made from a ceramic with which water-cooled copper Haas who put Cr into the close side of vacuum-deposition 1 vacuum chamber put aluminum into the appearance side is arranged, respectively, and a part of Cr steam and aluminum steam are mixed in the plate-leaping position of a steel strip -- as the duality to which the interval of ***** Haas and the crucible made from ceramics was adjusted -- after exhausting the vacuum chamber of a vacuum evaporation system to degree of vacuum 1×10^{-4} - 1×10^{-5} Torr, plate leaping of the aluminum killed cold-rolled steel strip (0.6mm of board thickness) which carried out alkali electrolytic degreasing is carried out Making beam-like Ar ion collide with a steel strip by 5kV of acceleration voltage from an ion beam generator, removing impurities, such as an oxide on the front face of a steel strip, first, and activating a front face, next moving a steel strip with this degree of vacuum in that case, with the electron beam, it dissolved, Cr and aluminum were evaporated, and Cr, aluminum-Cr, and aluminum were deposited one by one.

[0030] (2) The crucible made from a ceramic which put aluminum into the close side of vacuum-deposition 2 vacuum chamber with water-cooled copper Haas who put in Cr is arranged, respectively, set the aluminum killed cold-rolled steel strip (0.6mm of board thickness) which carried out alkali electrolytic degreasing to the vacuum chamber of vacuum ***** it enabled it to change to Cr vacuum evaporatono and aluminum vacuum evaporatono, and it is the same method as the case of a vacuum deposition 1. While activating the steel plate front face, steel plate temperature was heated at 400 degrees C, and Cr was deposited by electron beam evaporation. Next, the vacuum evaporatono of the aluminum was carried out by electron beam evaporation, steel plate temperature was raised at 600 degrees C by the heat of condensation of vacuum evaporatono aluminum, and the aluminum-Cr alloying of the surface of Cr plating layer was carried out.

[0031] The next examination was performed to the three-layer plating steel plate manufactured by the above vacuum deposition, and the monolayer vacuum evaporatono plating steel plate of aluminum or Cr, Cr (lower layer) / aluminum (upper layer) double layer vacuum evaporatono plating steel plate and an Si9% content melting aluminum plating steel plate.

[0032] (1) an adhesion-test plating side -- an outside -- carrying out -- 180 degrees -- **** -- it bent, the cellophane tape was stuck and torn off in the bending section, and the existence of ablation of a plating layer was expressed as the following criteria O Ablation-less x of a plating layer Those of a plating layer with ablation. [0033] (2) Front [processing] corrosion resistance test JIS Z The salt spray test was performed according to 2371, and the following criteria estimated time until rust is generated. In

addition, the seal of an end face and the rear face was carried out to the test piece using the thing with a size of 70x150mm.

O Don't carry out rust generating in 500 hours, but it is rust generating x in ** 200 - 500 hours. It is rust generating in less than 200 hours. [0034] (3) The corrosion-resistance-test plating side after processing was carried out outside, cupping processing with a diameter [of 41.5mm] and a depth of 25mm was performed, the same salt spray test as the corrosion test before processing was carried out, and the same criteria estimated the generating state of rust.

[0035] (4) Pinhole-test JIS K The humidity cabinet test was performed for 1000 hours according to 2246, and the following criteria estimated the ratio of the rust generating area to a total examination area. In addition, the seal of an end face and the rear face was carried out to the test piece like the corrosion resistance test using the thing with a size of 70x150mm.

O Less than 5% ** rust generating area 5 of rust generating area - 50%x 50% ** of rust generating area. [0036] (6) After carrying out the cycle examination which makes 1 cycle the heating-cooling test which carries out air cooling after 8-hour heating for 16 hours 3 times at 800 degrees C in the heat-resistance-test atmosphere, oxidization increase in quantity of the back before a cycle examination was measured, and the following criteria estimated.

O Less than [two or less oxidization increase-in-quantity 50 g/m² ** oxidization increase-in-quantity 50 g/m² ** and 100 g/m²] x Oxidization increase-in-quantity 100 g/m² **. [0037] Each test result is collectively shown in Table 1 and 2.

[0038]

[Table 1]

区	No	蒸着法	めっき膜厚 (μm)				第2層中のAl%	
			第1層	第2層	第3層	合計	第1層と第2層と	
分		の種類	(Cr)	(Al-Cr)	(Al)		の境界部	の境界部
実 施 例	1	蒸着法 1	0.07	0.07	5.5	5.64	21	83
	2	"	2.5	1.4	2.0	5.9	4	91
	3	"	1.15	0.55	4.0	5.7	9	91
	4	蒸着法 2	1.0	0.5	4.0	5.5	8	92
	5	蒸着法 1	1.10	0.55	4.0	5.65	39	64
	6	"	0.02	0.05	5.0	5.07	23	75
	7	"	0.08	0.02	5.0	5.7	29	70
比 較 例	8	"	3.8	1.3	2.0	7.1	7	84
	1	—	0	0	6.0	6.0	—	—
	2	—	2.9	0	0	2.9	—	—
	3	—	0.05	0	6.0	6.05	—	—
	4	—	5.1	0	2.0	7.1	—	—
	5	蒸着法 1	0.07	0.06	5.0	5.13	63	61
6		熔融Alめっき鋼板				7.0	—	—

[0039]

[Table 2]

区分	No	全膜厚に対する 第1層+第2層 合計膜厚比(%)	め っ き 層 性 能				
			密着性	加工前 耐食性	加工後 耐食性	ピンホール	耐熱性
実施例	1	2.5	○	○	○	○	○
	2	66.1	○	○	○	○	○
	3	29.8	○	○	○	○	○
	4	27.3	○	○	○	○	○
	5	29.2	○	△	△	△	○
	6	1.4	○	△	△	△	△
	7	2.0	○	△	△	△	○
	8	71.8	○	○	△	○	○
比較例	1	—	○	×	×	×	×
	2	—	○	×	×	×	×
	3	0.8	○	△	△	×	○
	4	71.8	○	△	×	×	○
	5	2.5	○	△	△	×	○
	6	—	○	×	×	△	×

[0040]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the vacuum evaporation double layer plating steel plate of this invention excels the conventional aluminum plating steel plate in corrosion resistance, thermal resistance, and processability.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73530

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/16 28/02		9271-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-230749	(71)出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22)出願日	平成3年(1991)6月6日	(72)発明者	正木 克彦 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式 会社鉄鋼研究所表面処理研究部内
		(72)発明者	吉井 紹泰 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式 会社鉄鋼研究所表面処理研究部内

(54)【発明の名称】 蒸着複層めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】めっき層をCrとAlとの複層にすることにより、従来のAl単層めっき鋼板よりも耐熱性、耐食性および加工性を向上する。

【構成】鋼板表面に第1層として、Crめっき層が形成され、その上に第2層として、第1層との境界面から表面に向かってAl含有量が徐々に高くなったAl-Cr系傾斜合金層が形成され、さらに、この第2層の上に第3層として、Alめっき層が形成された蒸着複層めっき鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板表面に第1層として、Crめっき層が形成され、その上に第2層として、第1層との境界面から表面に向かってAl含有率が徐々に高くなったAl-Cr系傾斜合金層が形成され、さらに、この第2層の上に第3層として、Alめっき層が形成されていることを特徴とする蒸着複層めっき鋼板。

【請求項2】 Al-Cr系傾斜合金層の第1層側のAl含有率が30%以下であり、第3層側のAl含有率が70%以上であることを特徴とする請求項1に記載の蒸着複層めっき鋼板。

【請求項3】 第1層のCrめっき層および第2層のAl-Ti系傾斜合金層の膜厚が共に0.05μm以上で、第3層のAlめっき層の膜厚が0.5μm以上であり、全膜厚が0.6~2.0μmであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の蒸着複層めっき鋼板。

【請求項4】 第1層のCrめっき層と第2層のAl-Cr系傾斜合金層の合計膜厚が全膜厚の70%以下であることを特徴とする請求項1ないし3項のいずれかに記載の蒸着複層めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、めっき層が3層構造になっている耐食性、耐熱性および加工性に優れた蒸着複層めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来技術】従来よりAlめっき鋼板が多量に使用されているが、この一般的なものは、鋼板に直接Alを溶融めっき法によりめっきした単層めっき鋼板である。このAlめっき鋼板は、めっき層の厚みが8μm以上のものであれば、耐食性、耐熱性に優れているので、従来より自動車排ガス系部材、燃焼機器部材、家庭用機器部材等に広く使用されている。しかし、最近、用途によっては、部材の製造費を低減するため、薄めっきのものが要求されたり、塩害腐食の影響を受ける用途にまで使用の拡大が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Alめっき鋼板を塩害腐食を受けるようなハロゲンイオンの存在する環境で使用すると、耐食性を有する表面の酸化被膜が溶解されるため、Al(OH)₃を主成分とする白錆が表面に発生したり、素地鋼板に達する孔食が発生したりする。

【0004】そこで、塩害を受ける用途に使用する場合には、めっき層の厚みを40μm程度と厚くして、孔食が素地鋼板に短時間で達しないようにしていたが、このようにめっきを厚くすると、高価になるという問題があった。また、めっき層表面には、めっき鋼板の一般的な後処理であるクロメート処理などの化成処理を施しているが、この効果は一時的なものであり、耐食性を本質的

に改善するものではない。

【0005】溶融Alめっき鋼板では、めっき層にSiを通常8~12%含有させて、素地鋼板とめっき層との界面に生成する加工性の劣るAl-Fe合金層の発達を抑制しているが、この場合、素地鋼板が従来一般に使用されている低炭素リムド鋼やAlキルド鋼であると、600℃以上に加熱した場合、めっき層と素地鋼板との界面が優先酸化され、700℃以上に加熱すると、めっき層が合金化して、剥離することがあり、耐熱性の点で必ずしも十分とはいえない。この耐熱性の問題は、素地鋼板として、低炭素-Ti添加鋼や極低炭素-0.2Ti添加鋼を使用すれば改善され、650℃以上の繰返し加熱に耐えるが、このようなTi添加鋼を使用すると、Alキルド鋼などに比べて製品価格が割高になり、好ましくない。また、素地鋼板にTi添加鋼を用いても、素地鋼板とめっき層との界面に脆いAl-Fe-Si合金層が生成するため、十分な加工性は得られない。

【0006】一方、非水溶液による電気Alめっき法や通常の真空蒸着Alめっき法によれば、素地鋼板とめっき層との界面にAl-Fe合金層の生成しないAlめっき鋼板を製造できるが、このような方法で製造したものは、高温に加熱すると、めっき層のAlが素地鋼板中に拡散し、素地鋼板が酸化されるので、耐熱性が劣る。また、めっき層には、素地鋼板にまで達するピンホールが存在するため、厳しい腐食環境のもとでは、耐食性に問題がある。

【0007】以上のように、従来のAlめっき鋼板は、耐食性、耐熱性、加工性の点で点で必ずしも満足できるものではなかった。そこで、本発明は、これらの特性を改善した蒸着複層めっき鋼板を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、鋼板表面に第1層として、Crめっき層が形成され、その上に第2層として、第1層との境界面から表面に向かってAl含有率が徐々に高くなったAl-Cr傾斜合金層が形成され、さらに、この第2層の上に第3層として、Alめっき層が形成されている蒸着複層めっき鋼板とした。

【0009】

【作用】Alめっき鋼板の耐食性、耐熱性及び加工性を改善するには、めっき層と素地鋼板との間に生じるガルバニック電流を無くし、めっき層中のピンホール発生を抑制するとともに、両者の境界にAl-Fe合金層が生成しないようにすることが必須条件である。

【0010】すなわち、Alめっき鋼板の腐食は、孔食であるが、この孔食が素地鋼板に達すると、素地鋼板とめっき層との間に局部電池が形成されて、その間にガルバニック電流が流れ、めっき層が電位的に卑になって優先的に溶解することにより生じるものである。このガルバニック電流は、かなり大きいため、めっき層には局所的な溶解が急速に生じ、周囲にまで溶解が拡大されてし

まう。そして、めっき層の溶解が素地鋼板に対するAlの犠牲防食作用の及ばない範囲にまで拡大した時点で素地鋼板の腐食が開始され、赤錆が発生するのである。

【0011】また、通常の大気のようなハロゲンイオンの存在しない環境下では、Alめっき層の不動態皮膜は安定なため、素地鋼板に対するAlめっき層の犠牲防食効果が働かずピンホールを通じて素地鋼板が腐食されてしまう。したがって、耐食性を改善するには、めっき層と素地鋼板との間のガルバニック電流が生じないようにすることおよびピンホールの発生を抑制することが必要である。

【0012】さらに、Al-Fe合金層は、脆く、加熱により成長するので、耐熱性、加工性を改善するには、この合金層が生じないようにする必要がある。

【0013】しかし、本発明の蒸着複層めっき鋼板のように、鋼板表面に第1層として、Crめっき層を形成し、その上に第2層として、第1層との境界面から表面に向かってAl含有率が徐々に高くなったAl-Cr系傾斜合金層を形成し、さらに、この第2層の上に第3層として、Alめっき層を形成しておくこと、次のように耐食性、耐熱性および加工性が改善される。

【0014】(1) 塩害腐食環境下では、第3層のAlめっき層にAl単層めっき鋼板の場合と同様に孔食が発生するが、この孔食が第2層のAl-Cr系傾斜合金層に達しても、第2層は第3層より電位的に貴であるため、第2層より第3層が優先的に溶解され、第3層が消失するまで第2層は溶解されない。

【0015】(2) 塩害腐食環境下で第3層の孔食が進行して、第2層が露出しても、第3層と第2層との間のガルバニック電流が小さいため、孔食部分の周囲の腐食速度は、Al単層めっき鋼板で素地鋼板が露出した場合より小さく、第3層が消失するまでに長時間を要する。

【0016】(1) 塩害腐食環境下では、第3層の消失後、第2層の腐食が開始されるが、第2層は、深さ方向に徐々に電位が貴なっているため、孔食が発生せず、全面腐食の形で腐食が進行する。このため、素地鋼板は、第2層が消失するまで腐食されず、腐食が開始されるまでの時間が長い。

【0017】(4) 塩害腐食環境下では、素地鋼板に達するピンホールがめっき層に存在していても、第3層が素地鋼板に耐して犠牲防食作用を発揮するため、素地鋼板が第1層より電位的に卑であるにもかかわらず、腐食されない。また、露出している素地鋼板は、面積が非常に小さいので、第3層との間に形成される局部電池のガルバニック電流は非常に小さく、第3層の腐食速度は非常に小さい。

【0018】(5) 塩害腐食環境下では、第2層、第3層の腐食が拡大して、第1層の露出が第2層、第3層の犠牲防食作用の及ばない範囲にまで大きくなっても、第1層のピンホールを第2層、第3層の腐食性生物[例え

ばAl(OH)₃など]が封じ込めるので、素地鋼板の腐食は防止される。

【0019】(6) 第2層は、第1層にピンホールが存在しても、それを埋め込む作用があるため、素地鋼板の外部環境への露出は抑制され、通常の大気中のような比較的柔らかい環境下でも素地鋼板の腐食は抑制される。

【0020】(7) 第1層のCrめっき層は、かなり高温に加熱しても素地鋼板と合金層を形成せず、Alが素地鋼板中に拡散するのを抑制する作用を有する。

【0021】なお、本発明のめっき鋼板は、3層構造であることを必須要件としているが、めっき層構造が、例えば、上層Al、下層Crの2層めっき鋼板では、前述の(1)～(3)、(5)および(6)の効果が小さいかあるいは得られないため、耐食性が本発明のめっき鋼板より劣ってしまう。また、上層Al、下層Al-Cr系傾斜合金のような2層構造のものであると、Crめっき層のようなバリアー効果を発揮するめっき層がないため、Alが素地鋼板に拡散してしまい、Al-Fe合金層の生成抑制効果がない。

【0022】第1層のCrめっき層による耐熱性改善効果は、膜厚が0.05μm以上であれば認められる。又、耐食性改善効果は、膜厚が厚い程大きいですが、あまり厚くすると、加工性の低下を招く。

【0023】第2層のAl-Cr系傾斜合金層は、隣接する第3層との電位差を小さくするため、第3層側のAl含有量を高くする。さらに、第2層中での孔食の発生を抑制するために、第3層側から第1層側に向かって次第に貴になるように、第1層側から第3層側に向かってAl含有量を次第に高くする。これは、同時に第1層中に存在するピンホールを埋め込むことに対しても効果がある。本発明では、第1層との境界部のAl含有量を30%以下、第3層との境界部のAl含有量を70%以上にするのが好ましい。この第2層による耐食性改善効果は、膜厚が0.05μm以上であれば認められる。しかし、あまり厚くすると、第1層の場合と同様に加工性が低下し、成形加工時に割れを生じる恐れがある。

【0024】第3層のAlめっき層は、膜厚に関係なく加工性が良好であるが、耐食性、耐熱性を改善するためには、膜厚を0.5μm以上にする必要がある。

【0025】前述のように、第1層と第2層は、膜厚を厚くすると、加工性が低下し、ひいては加工後の耐食性を劣化させるので、第1層と第2層との膜厚の合計は、全膜厚の70%以下の比率にするのが好ましい。また、全めっき層の合計膜厚は0.6μm未満では耐食性、耐熱性とも不十分で、20μm以上では蒸着めっきによる製造の場合には、蒸着の際の蒸着凝縮熱により鋼板温度が上昇して、鋼板の機械的性質が損なわれる恐れがあり、かつ、コスト面でも製造費の上昇が著しくなる。このため、全めっき層の合計膜厚は、0.6μm以上、20μm未満にするのが好ましい。

5

【0026】本発明の蒸着複層めっき鋼板は、次のようにすれば製造できる。まず、一つの方法は、二元同時蒸着による方法である。すなわち、真空槽内の入側にCr蒸発源を、出側にAl蒸発源を配置して、各蒸発源からCr、Alを蒸発させた場合、Cr蒸気とAl蒸気の一部が鋼板の進行位置で重なり合うようにする。このようにすれば、鋼板の入側からCr蒸気、Al-Cr混合蒸気、Al蒸気が存在するので、鋼板の通板によりCr、Al-Cr合金、Alが順次めっきされる。しかして各蒸発源から発生する金属蒸気流密度分布は、蒸発源直上

が最も高く、蒸発源に対して水平方向に離れるほど徐々に低くなるので、第2層目のAl-Cr合金めっきにおいては、鋼板がCr蒸発源からAl蒸発源に移動する間にAl含有量が徐々に高くなるAl-Cr合金がめっきされ、傾斜合金層となる。なお、全めっき層の膜厚、各めっき層の膜厚比率およびAl-Cr合金層のAl濃度勾配は、各蒸発源への投入電力の大きさおよび比率、Cr蒸発源とAl蒸発源の間隔、蒸発源と鋼板との距離、真空度、蒸着時間、鋼板表面状のマスク位置および面積などにより調整する。

【0027】また、もう一つの方法は、第1層のCrめ

っき層を蒸着法により形成した後、Alを蒸着して、鋼板温度とAl蒸気の凝縮熱とにより、AlをCrめっき層表面に熱拡散させ、Crめっき層とAlめっき層との間にAl濃度勾配を有するAl-Cr合金層を形成する方法である。これらの方法でのCr、Alの蒸着は、電子ビーム、アーク放電およびスパッタリングなどのいずれの方法でもよい。

【0028】

【実施例】次の蒸着法により素地鋼板側からCr/Al

-Cr傾斜合金/Alの各めっき層を順次形成した3層

めっき鋼板を製造した。

【0029】(1) 蒸着法1

真空室の入側にはCrを入れた水冷銅ハースが、出側にはAlを入れたセラミック製のつぼがそれぞれ配置され、Cr蒸気とAl蒸気の一部が鋼板の通板位置で混合するように、水冷銅ハースとセラミックス製のつぼとの間隔が調整された二元真空蒸着装置の真空室を、真空度

$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torrに排気した後に、

アルカリ電解脱脂したAlキルド冷延鋼帯(板厚0.6

mm)を通板する。その際に、まず、イオンビーム発生装置からビーム状のArイオンを加速電圧5kVで鋼帯に衝突させて、鋼帯表面の酸化物などの不純物を除去し、表面を活性化させ、次に、同真空度で鋼帯を移動させながら、Cr、Alを電子ビームで溶解、蒸発させて、Cr、Al-CrおよびAlを順次蒸着した。

【0030】(2) 蒸着法2

真空室の入側にはCrを入れた水冷銅ハースと、Alを入れたセラミック製のつぼがそれぞれ配置され、Cr蒸着とAl蒸着と切り替えできるようにした真空蒸着装置の

6

真空室に、アルカリ電解脱脂したAlキルド冷延鋼帯(板厚0.6mm)をセットして、蒸着法1の場合と同様の方法により、鋼板表面を活性化すると同時に、鋼板温度を400℃に加熱し、電子ビーム蒸着によりCrを蒸着した。次に、電子ビーム蒸着によりAlを蒸着し、蒸着Alの凝縮熱で鋼板温度を600℃に上昇させ、Crめっき層の表層をAl-Cr合金化した。

【0031】以上の蒸着法により製造した3層めっき鋼板とAlまたはCrの単層蒸着めっき鋼板、Cr(下層)/Al(上層)複層蒸着めっき鋼板、Si9%含有溶融Alめっき鋼板とに次の試験を施した。

【0032】(1) 密着性試験

めっき面を外側にして、180度密着折り曲げて、折り曲げ部にセロハンテープを貼り付けて引き剥がし、めっき層の剥離の有無を次の基準で表示した。

○ めっき層の剥離なし

× めっき層の剥離あり

【0033】(2) 加工前耐食性試験

JIS Z 2371に準じて塩水噴霧試験をおこな

い、赤錆の発生するまでの時間を次の基準で評価した。

○ 500時間で赤錆発生せず

△ 200～500時間で赤錆発生

× 200時間未満で赤錆発生

【0034】(3) 加工後耐食性試験

めっき面を外側にして、直径41.5mm、深さ25mmの円筒絞り加工を行い、加工前耐食試験と同一の塩水噴霧試験を実施し、同一の基準で赤錆の発生状態を評価した。

【0035】(4) ビンホール試験

JIS K 2246に準じて湿潤試験を1000時間行い、全試験面積に対する赤錆発生面積の比率を次の基準で評価した。なお、試験片には、70×150mmの寸法のものを用い、耐食性試験と同様に端面及び裏面をシールした。

○ 赤錆発生面積5%未満

△ 赤錆発生面積5～50%

× 赤錆発生面積50%超

【0036】(6) 耐熱性試験

大気中で800℃で8時間加熱後、16時間空冷する加熱-冷却試験を1サイクルとするサイクル試験を3回実施した後、サイクル試験前および後の酸化増量を測定し、次の基準で評価した。

○ 酸化増量50g/m²以下

△ 酸化増量50g/m²超、100g/m²以下

× 酸化増量100g/m²超

【0037】各試験結果を纏めて表1および表2に示す。

【0038】

50

【表1】

区	No	蒸着法	めっき膜厚 (μm)				第2層中のAl%	
			第1層	第2層	第3層	合計	第1層と第2層と	第2層と第3層と
分		の種類	(Cr)	(Al-Cr)	(Al)		の境界部	の境界部
実 施 例	1	蒸着法1	0.07	0.07	5.5	5.64	21	83
	2	"	2.5	1.4	2.0	5.9	4	91
	3	"	1.15	0.55	4.0	5.7	9	91
	4	蒸着法2	1.0	0.5	4.0	5.5	8	92
	5	蒸着法1	1.10	0.55	4.0	5.65	39	64
	6	"	0.02	0.05	5.0	5.07	23	75
	7	"	0.08	0.02	5.0	5.7	29	70
比 較 例	8	"	3.8	1.3	2.0	7.1	7	84
	1	—	0	0	6.0	6.0	—	—
	2	—	2.9	0	0	2.9	—	—
	3	—	0.05	0	6.0	6.05	—	—
	4	—	5.1	0	2.0	7.1	—	—
	5	蒸着法1	0.07	0.06	5.0	5.13	63	61
6 溶融Alめっき鋼板						7.0	—	—

【0039】

* * 【表2】

区分	No	全膜厚に対する 第1層+第2層 合計膜厚比(%)	め っ き 層 性 能				
			密着性	加工前	加工後	ピンホール	耐熱性
				耐食性	耐食性		
実施例	1	2.5	○	○	○	○	○
	2	66.1	○	○	○	○	○
	3	29.8	○	○	○	○	○
	4	27.3	○	○	○	○	○
	5	29.2	○	△	△	△	○
	6	1.4	○	△	△	△	△
	7	2.0	○	△	△	△	○
	8	71.8	○	○	△	○	○
比較例	1	—	○	×	×	×	×
	2	—	○	×	×	×	×
	3	0.8	○	△	△	×	○
	4	71.8	○	△	×	×	○
	5	2.5	○	△	△	×	○
	6	—	○	×	×	△	×

【0040】

*銅板は、従来のA1めっき銅板よりも耐食性、耐熱性及

【発明の効果】以上のように、本発明の蒸着複層めっき*30の加工性が優れている。